Studien über die Dissoziation des Calciumcarbonates.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

VON

CARL AUGUST COHN

AUS

HAMBURG.

Freiburg i. Br.

SPEYER & KAERNER

Universitätsbuchhandlung

1910.

Prodekan:

Geheimrat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben, Stuttgart.

Meinen lieben Eltern.

Historische Einleitung.

Die Zersetzung des kohlensauren Kalkes in Calciumoxyd und Kohlensäure hat mit die ersten Beweise geliefert für die Möglichkeit der Übertragung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen. Debray[1] hat zu dieser Theorie den ersten Grundstein gelegt. Er stellte die grundlegende Tatsache fest, daß bei der Dissoziation des Calciumcarbonates einer jeden Temperatur ein ihr charakteristischer Kohlensäure-Druck entspricht. Er hat bei vier verschiedenen Temperaturen, dem Siedepunkt[2] des Quecksilbers (360°), Schwefels (450°), Cadmiums (780°) und Zinks (920°) die Drucke der entstandenen Kohlensäure gemessen. Er fand folgende Daten:

360° keine Zersetzung
450° Spuren von Kohlensäure
780° 85 mm
920° 520 mm.

Im Anschluß an seine Beobachtungen stellte Debray drei Sätze auf:

1. Der Kohlensäuredruck des Calciumcarbonates ist bei bestimmter Temperatur konstant.

---

[1] Comptes rendus, t. 64 p. 603. 1867.

[2] Die S. P. der Metalle sind den Landolt-Börnstein'schen Tabellen (1905) entnommen.

2. Der Druck steigt mit wachsender Temperatur.
3. Der Druck ist unabhängig von der Beschaffenheit des Calciumcarbonates.

Die Versuche von Debray wurden 20 Jahre später von Le Chatelier[1] wiederholt, dem bei seinen Versuchen das von ihm erfundene Platin-Platinrhodium-Thermoelement sehr zu statten kam, da mit diesem eine genauere Temperaturmessung möglich war. Die Resultate seiner Versuche sind folgende:

Temp.	Druck
547°	27 mm
610°	46 mm
625°	56 mm
740°	255 mm
745°	289 mm
810°	678 mm
812°	763 mm
865°	1333 mm.

Vergleicht man die Resultate der beiden Forscher, so findet man bedeutende Abweichungen.

Es wurden im Laufe der Zeit verschiedene Meinungen über den Ursprung der großen Abweichungen laut, da man glaubte, diese nicht fehlerhaften Temperaturmessungen zuschreiben zu können.

Zur Erklärung dieser wurden folgende Versuche Raoult's[2] herangezogen.

Er erhitzte 100 g Calciumoxyd in einem kleinen Glasballon auf einem Gasofen bis zur Erweichung des Glases, stellte den Ofen dann ab und leitete sofort

---

[1] Comptes rendus, t. 102 p. 1243. 1886.
[2] Comptes rendus, t. 92. p. 189. 1881.

Kohlensäure in den Ballon, in dem lebhafte Absorption stattfand. In wenigen Augenblicken trat eine lebhafte Glüherscheinung ein, die bei 100 g Substanz eine Viertelstunde dauerte. Die Glüherscheinung trat nur ein, wenn die Verunreinigung des Calciumoxyds weniger als 2 % betrug, und wenn der Kalk nicht bei zu hoher Temperatur gebrannt wurde. Aus den quantitativen Daten seiner Versuche schloß Raoult auf die Anwesenheit basischer Salze. 56 g reines Calciumoxyd, welches bei nicht viel höherer Temperatur als 900° hergestellt worden war, gab, gleich nachdem die Glüherscheinung vorüber war, eine Gewichtszunahme von 22—23 g Kohlensäure. Dieselbe Erscheinung, daß Kohlensäure aufgenommen wurde, aber nicht so viel, daß sich alles Calciumoxyd in Calciumcarbonat verwandelt hatte, erhielt er bei Änderung der Temperatur, der Menge der angewandten Substanz, der Dauer des Versuches und der Beschaffenheit des Kalkes. Raoult schloß aus den Versuchen, daß bei lebhafter Verbrennung im trockenen Kohlensäure-Strom bei atmosphärem Druck ein basisches Salz von der Formel $Ca_2O\,(CO_3)$ entsteht. Dieses basische Calciumcarbonat kann neue Mengen dieses Gases absorbieren, aber nur sehr langsam und in einem viel geringeren Maße, als man glauben sollte. Bei Rotglut, ein wenig oberhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums, vollzieht sich die Reaktion noch am leichtesten. Aber bei dieser Temperatur brauchen CaO und $Ca_2O(CO_3)$ im trockenen Kohlensäure-Strom 12 Stunden, um sich in eine Verbindung zu verwandeln, welche der Formel $Ca_4O\,(CO_3)_3$ entspricht. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, wird die Absorption unverhältnismäßig viel langsamer, denn nach einer Woche beträgt die Gewichtszunahme kaum $^1/_{100}$. Durch Fällen erhaltenes reines Calciumcarbonat ändert sein Gewicht nicht, wenn es derselben Behandlung und Temperatur ausgesetzt wird. An diese Versuche schließt Raoult folgende Worte:

„Bekanntlich hat Debray im Anschluß an seine bemerkenswerten Versuche über die Dissoziation des Calciumcarbonates geschlossen, daß diese Verbindung sich bei derselben Temperatur im Kohlensäure-Strom zersetzt und bildet, je nachdem der Druck dieses Gases oberhalb oder unterhalb der Dissoziationsspannung liegt, welche dieser Temperatur entspricht. Meine Versuche zeigen, daß diese Schlußfolgerung nur auf die besonderen Bedingungen anwendbar ist, welche jener hervorragende Experimentator zugrunde legte, und nicht verallgemeinert werden kann."

Raoult stellte noch einen anderen wichtigen Versuch an. Er stellte sich zwei gleiche Mengen Calciumoxyd bei Rotglut aus gelöschtem Kalk her und erhitzte die beiden gepulverten Mengen bei beginnender Rotglut im gleichen Kohlensäure-Strom und gleich lang, nur mit dem Unterschiede, daß er die eine Menge vorher noch eine Stunde bei Weißglut auf 1400° erhitzt hatte. Nach 8tägiger Versuchsdauer haben beide Pulver verschiedene Mengen Kohlensäure absorbiert. Die Zusammensetzung des ersten Pulvers entspricht der Formel $Ca_4O(CO_3)_3$, das auf 1400° erhitzte der Formel $Ca_5O_3(CO_3)_2$. Raoult schloß daraus, daß der auf Weißglut erhitzte Kalk chemisch andere Eigenschaften habe, als der auf Rotglut erhitzte.

In einer zweiten Abhandlung[1] versuchte Raoult den Beweis zu liefern, daß sein basisches Salz kein Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat sei. Der feuchten Luft ausgesetzt nimmt das basische Salz kein Wasser auf. Mehrere Stunden bei 200° im trockenen Wasserdampf erwärmt, hydratisiert es sich nicht. Wenn man es fein pulvert und mit wenig Wasser anreibt, erhärtet es innerhalb einer Stunde, wie die hydraulischen Zemente, ohne sich merklich zu erhitzen. Diese Er-

[1] Comptes rendus, t. 92. p. 1457. 1881.

härtung findet gerade so gut in einer kohlensäurefreien mit Wasser gesättigten Atmosphäre, als wie in freier Luft oder unter Wasser statt. Das hydratisierte Produkt hat die Formel $Ca_2(OH)_2(CO_3)$. Wenn man es pulvert und mit Wasser wäscht, verliert es nach und nach allen Kalk, der nicht als neutrales Carbonat gebunden bleiben kann. Das hydratisierte basische Calciumcarbonat verliert bei einstündigem Erhitzen auf Rotglut sein gesamtes Wasser und verhält sich von jetzt ab wie ein einfaches Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat, denn wenn es jetzt pulverisiert und mit Wasser angerührt wird, erhitzt es sich sehr intensiv und bildet eine Paste, die bei Luftabschluß beliebig lange diesen Zustand beibehält. 5 Gramm basisches Carbonat und 5 Gramm reines Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat von derselben prozentualen Zusammensetzung löste er in einem Platincalorimeter in 500 ccm $^1/_2$ normaler Salpetersäure auf. Dieselben Versuche führte er mit denselben Mengen der Substanzen aus, nachdem er sie hydratisiert hatte. Bei einer Temperatur von 21° fand er folgende Resultate:

$Ca_2O(CO_3)$	27,21 Cal.
$CaCO_3 + CaO$	27,18 „
$Ca_2(OH)_2CO_3$	19,56 „
$CaCO_3 + Ca(OH)_2$	19,62 „ .

Diese Resultate zeigen also, daß die Verwandlung des basischen Carbonates in ein Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat von keinem thermischen Effekt begleitet ist. Raoult fügt noch hinzu, daß die in der Tabelle angegebene Wärmemenge für die Auflösung des hydratisierten basischen Carbonates in Salpetersäure erst nach zweitägiger Hydratation erhalten wird. Vor dieser Zeit ist die entwickelte Wärmemenge größer, woraus hervorgeht, daß die Hydratation des basischen Carbonates sehr langsam vor sich geht. Die Hydra-

tation von $CaO + CaCO_3$ vollzieht sich in wenigen Augenblicken.

Im Anschluß an eine Arbeit über Wärmetönungen kommt Forcrand[1] auch auf die Dissoziation des Calciumcarbonates zu sprechen. Er hat die thermischen Messungen von Raoult wiederholt, dieselben Resultate gefunden und kommt zu dem Schluß, daß in der Kälte keine basischen Salze existieren, daß deren Existenz bei höherer Temperatur aber möglich wäre, „da die von Raoult beschriebenen Erscheinungen zu auffallend wären, um nicht diese Vermutung zu befürworten“ Er stellt also die Umkehrbarkeit der Reaktion, wie sie von Debray vermutet wurde, in Frage und erklärt die Abweichungen zwischen den Versuchen Debrays und Le Chateliers folgendermaßen:

Debray ging vom kristallisierten Calciumcarbonat oder isländischem Doppelspat aus. Er hatte in seinem Apparat, einen Versuch ausgenommen, wenig freies Oxyd gehabt. Le Chatelier hat seine Messungen jedoch bei Anwesenheit eines großen Überschusses von freiem Calciumoxyd gemacht. Der erste studierte das neutrale Carbonat, der zweite ein basisches, dessen Bildungswärme viel geringer ist und das viel leichter dissoziert.

Im Jahre 1905 veröffentlichte Brill[2] Versuche über die Dissoziation des Calciumcarbonates. Er hatte abweichend von allen übrigen Experimentatoren nicht den Dissoziationsdruck gemessen, sondern die Temperatur bestimmt, bei der Calciumcarbonat in Kohlensäure von Atmosphärendruck, Kohlensäure verliert. Zur Wägung diente die Nernst-Riesenfeld'sche Mikrowage[3]. Trotz ganz anderer Versuchsanordnung fand

---

[1] Annales de Chimie et de Physique. 7te Serie 1903. p. 413.

[2] Z. f. anorg. Chemie, 45, 275. 1905.

[3] Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft, Jahrg. XXVI, S. 2086. 1903.

Brill fast bei derselben Temperatur wie Le Chatelier, nämlich bei 825°, den Kohlensäuredruck von einer Atmosphäre. Dies Resultat schien so überzeugend, daß Nernst bei der Ausrechnung der Konstanten für sein Wärmetheorem diesen von Brill und Le Chatelier übereinstimmend gefundenen Wert als richtig annahm.

Im gleichen Jahre veröffentlichte Pott[1] neue eingehende Untersuchungen über die Zersetzung des Calciumcarbonates. Seine Werte liegen zwischen denen von Debray und Le Chatelier. Seine Kurve zeigt bei weitem größere thermische Übereinstimmung, als die der beiden anderen Experimentatoren. Er fand einen Kohlensäuredruck von einer Atmosphäre bei 905°[2].

Daraufhin stellte Zavrieff auf Veranlassung von Le Chatelier neue Versuche an, deren Resultate in knapper Form zuerst 1907 veröffentlicht wurden[3]. Später hat er diese und daran anschließende weitere in St. Petersburg ausgeführte Versuche im Januar 1909 ausführlich veröffentlicht[4]. Er fand wie Pott Kohlensäure von Atmosphären-Druck bei 910°. Seine Kurve fällt wie Figur I zeigt, mit der von Pott gefundenen zusammen. Nebenher hatte Zavrieff noch genau die Versuche der anderen Experimentatoren nachgeprüft, um ihre Fehlerquellen aufzufinden, und stellt auf Grund dieser Versuche schließlich seine Kurve als die richtige hin. Die Zavrieff'schen Untersuchungen bilden mithin eine Bestätigung der zuerst von Pott gefundenen Werte. Es warf sich nun die Frage auf, sind die Brill-Le Chatelier'schen Werte oder die Pott-Zavrieff'-

---

[1] Inaugural-Dissertation, Freiburg i. Br. 1905.

[2] Nicht bei 885°, wie in der Dissertation auf Seite 78 als Druckfehler steht.

[3] Comptes rendus, t. 145. p. 428. 1907.

[4] Journal de Chimie-Physique III, p. 31. 1909.

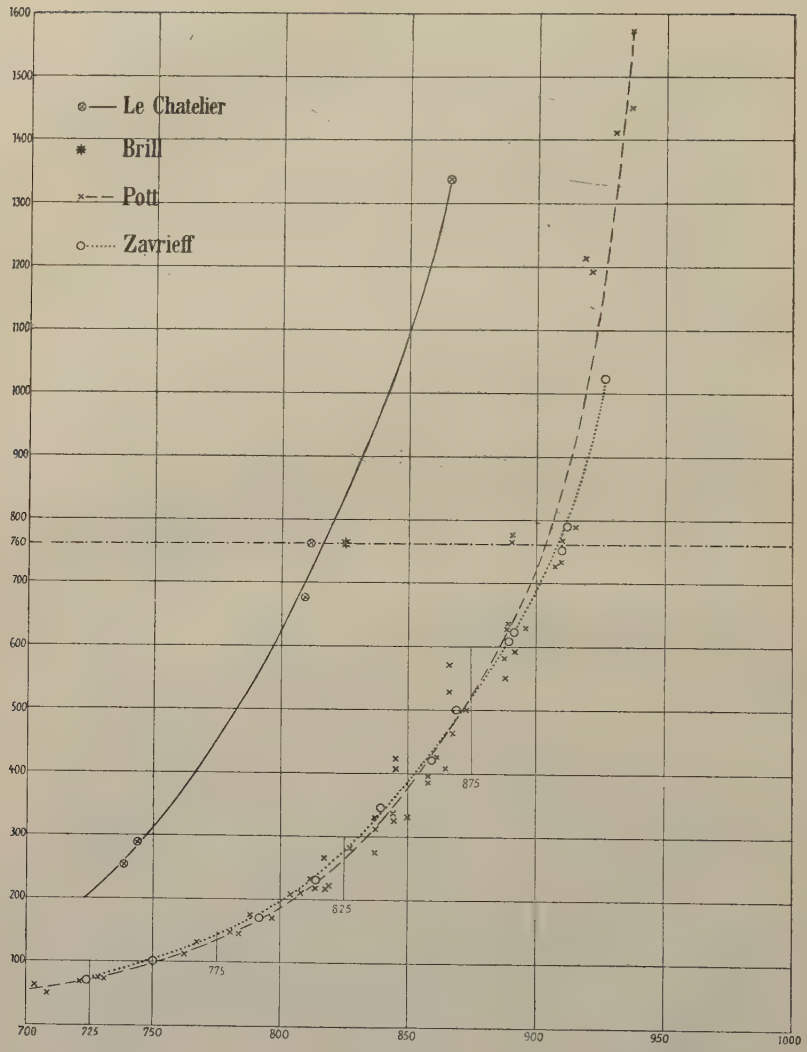


Fig. I.

schen richtig, oder hat man es, wie Raoult zuerst vermutete, mit keiner umkehrbaren Reaktion zu tun?

Die Debray'schen Ergebnisse weichen sowohl von den Brill-Le Chatelier'schen wie auch von den Pott-

Zavrieff'schen Werten soweit ab, daß sie als falsch gelten können. Die Substanz war bei den Versuchen wahrscheinlich gar nicht auf die angegebene Temperatur erhitzt, was in Anbetracht der Schwierigkeit des Experimentierens bei derartig hohen Temperaturen zur Zeit Debray's nicht zu verwundern ist. Die Beantwortung dieser Fragen stellte mir Herr Prof. Dr. Riesenfeld im Frühjahre 1908 zur Aufgabe.

Um nochmals zu rekapitulieren, waren also bisher folgende Temperaturen für den Atmosphärendruck der Kohlensäure gefunden:

Le Chatelier	1887	fand	812°
Brill	1905	„	825°
Pott	1905	„	905°
Zavrieff	1907	„	910°.

Ich ging zuerst von der Vermutung aus, daß beide Gruppen von Werten stimmten, zumal Herr Prof. Dr. Riesenfeld die Brill'schen Versuche wiederholt und unter genauer Einhaltung der von Brill angegebenen Versuchsanordnung dieselben Resultate wie dieser gefunden hatte. Das war bei den folgenden Voraussetzungen möglich:

1. Es könnte zwei Modifikationen geben, von denen die eine bei 800°, die anderere erst bei 900° Kohlensäure von Atmosphärendruck abspaltet.

2. Es könnten sich feste Lösungen von Calciumoxyd in Calciumcarbonat bilden.

3. Es könnten sich basische Salze bilden.

I. Über die Existenz verschiedener Modifikationen von Calciumcarbonat bei hohen Temperaturen.

Bei schnellem Erhitzen kleiner Substanzmengen, wie es in der Brill'schen Versuchsanordnung geschieht, könnte das bei der Versuchstemperatur stabile $CaCO_3$—A

sich direkt, ohne sich umzuwandeln, zersetzen, und dieser Zersetzung könnte die Dissoziationstemperatur von 800° entsprechen. Bei langem und langsamem Erhitzen hingegen, wie es die mit großen Substanzmengen angestellten Versuchsanordnungen von Pott und Zavrieff erfordern, könnte sich das bei hoher Temperatur instabile $CaCO_3$—A in $CaCO_3$—B umlagern und dieses könnte erst bei 900° dissoziieren. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden die Brillschen Versuche in der von ihm beschriebenen Versuchsanordnung wiederholt, und zwar einmal mit frisch gepulvertem, isländischen Doppelspat, das andere Mal ebenfalls mit gepulvertem Doppelspat, der aber schon lange Zeit auf 850° erhitzt worden war. Die in Figur II gezeichnete Versuchsanordnung war folgende: Ein Heraeusscher Horizontalofen, Type B No. 4, 30 mm lichte Weite, Rohrlänge 30 cm, wurde senkrecht aufgestellt. In demselben wurde ein innen und außen glasiertes Porzellanrohr von der „Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin“ erhitzt. Das Rohr hatte eine lichte Weite von 21 mm und 42 cm Länge. Es ragte oben und unten 5 cm aus dem Ofen heraus. Unten war das Porzellanrohr durch einen durchbohrten Gummistopfen mit einem T-Rohr verbunden, in dessen unteren Schenkel das Thermoelement eingeschmolzen war, durch den dritten Schenkel des T-Rohres wurde Kohlensäure eingeleitet. Oben wurde

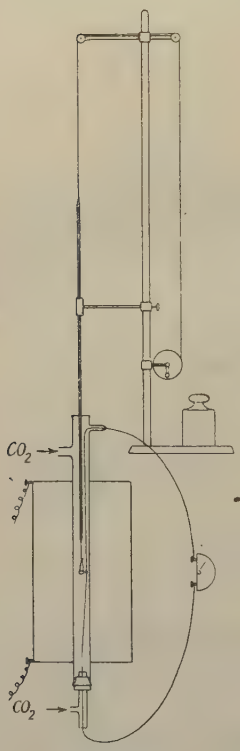


Fig. II.

das Porzellanrohr durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einem ebenso weiten Glasrohr von 11 cm Länge verbunden, an dem sich eine dünne seitliche Zuflußröhre für Kohlensäure befand. Das andere Ende des Thermoelements wurde über den Rand des Glasrohres hinweggeleitet. Der obere, herausragende Teil des Porzellanrohres wurde durch eine Bleischlange gekühlt. Um das winzige, mit der Substanz gefüllte Platinschälchen ohne Erschütterung in den Ofen zu bringen, war eine komplizierte Aufhängung nötig. An einen Eisenstab war ein Kupferdraht angelötet, an dem sich unten ein kleines Häkchen befand. Damit das Schälchen, das an das Häkchen gehängt wurde, die Wände der Röhre beim Herablassen nicht berührte, war um das Häkchen noch ein Ring aus Kupferdraht, der fast soweit wie die Röhre war, gezogen, wie es Figur III zeigt. Um das Schälchen gleichmäßig herabzulassen, wurde der Eisenstab an einer Angelschnur befestigt, die oben über eine Rolle lief und langsam auf und ab gewickelt werden konnte. Damit dem Eisenstab jede seitliche Bewegung genommen wurde, glitt er in einer als Führung dienenden, am Stativ befestigten Eisenröhre auf und ab. Zum Zudecken der Porzellanröhre während des Versuches diente eine Marienglasscheibe, die an dem Draht so weit vom Häkchen befestigt war, daß sie gerade die Röhre zudeckte, wenn das Schälchen in der heißesten Stelle des Ofens war. Der Knoten des Thermoelements befand sich direkt neben dem Schälchen.

Fig. III.

Bevor zu den eigentlichen Versuchen übergegangen wurde, mußte der Ofen in vertikaler Stellung geeicht werden, um die Temperaturkonstanz und die heißeste Stelle zu bestimmen. Es wurde gefunden, daß die Temperatur im Ofen unabhängig von der Durchleitungsgeschwindigkeit der Kohlensäure ist. In Figur IV ist die Achse des Ofens

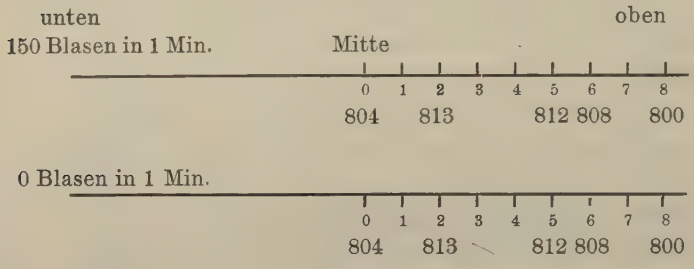


Fig. IV.

in einem Striche wiedergegeben und pro Centimeter von der Mitte des Ofens aus die Temperatur durch Verschiebung des Thermoelementes gemessen. Bei einer Durchleitungsgeschwindigkeit von 150 Blasen in einer Minute und 0 Blasen in einer Minute wurden die gleichen Temperaturen gefunden. Das Schälchen und der Knoten des Thermoelementes befanden sich bei allen Versuchen 3 cm über der Mitte des Ofens, also an der heißesten Stelle. Vierundzwanzig Stunden vor dem ersten Versuche wurde konstant Kohlensäure oben und unten mit einer Geschwindigkeit von 120 Blasen in der Minute in den Ofen geleitet. Vor dem Versuche wurde die Durchleitungsgeschwindigkeit auf 30 Blasen in der Minute vermindert. Die Versuche wurden bei 860, 870 und 880° angestellt und ergaben bei geglühter wie bei nicht geglühter Substanz dieselben Resultate, nämlich schon nach 10 Minuten Versuchsdauer eine fast quantitative Abgabe von Kohlensäure. In Tabelle I sind die Versuche zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	Temperatur	Versuchsdauer	Skalen-Teile vor dem Versuche	Skalen-Teile nach dem Versuche	Rückstand enthielt % der angewandten Substanz
geglüht	860°	10′	1,64[1]	1,01	62%
nicht geglüht	860°	10′	1,65	1,02	62%
geglüht	880°	12′	2,06	1,26	61%
nicht geglüht	880°	12′	1,96	1,17	60%
geglüht	870°	15′	2,06	1,19	58%
nicht geglüht	870°	15′	1,66	0,97	58%

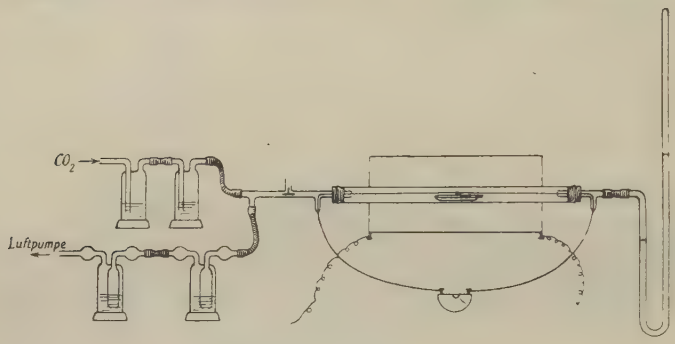
Beim quantitativen Übergang von Calciumcarbonat in Calciumoxyd beträgt der Rückstand 56% der angewandten Substanz. Bei einer Temperatur von 860° bis 880° wurde also bei der beschriebenen Versuchsanordnung Calciumcarbonat fast quantitativ in Calciumoxyd verwandelt. Geglühtes und nicht geglühtes Calciumcarbonat verhielten sich dabei gleich, also können die verschiedenen Werte von Brill-Le Chatelier und Pott-Zavrieff nicht durch eine Umwandlung des Calciumcarbonates bei hoher Temperatur erklärt werden.

II. Die Bildung fester Lösungen von Calciumoxyd in Calciumcarbonat.

Es war ferner die Möglichkeit zu prüfen, ob sich feste Lösungen von Calciumoxyd in Calciumcarbonat oder Calciumcarbonat in Calciumoxyd bilden können. Der von Pott und Zavrieff beobachtete Dissoziationspunkt würde in diesem Falle nicht der Dissoziation des reinen Calciumcarbonates, sondern der Dissoziation einer Lösung von Calciumoxyd in Calciumcarbonat entsprechen.

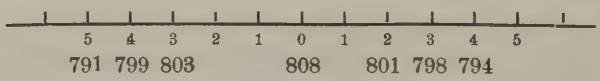
[1] 1,00 Skalenteil entsprechen 3,153 mg.

Um zu untersuchen, ob reines Calciumcarbonat eine höhere Dissoziationsspannung zeigt als eine Lösung von Calciumoxyd in Calciumcarbonat, die entstehen kann, wenn sich merkliche Mengen von Calciumcarbonat zersetzt haben, diente die folgende Versuchsanordnung Figur V. Sie unterscheidet sich von der früher von



Figur V.

Pott gewählten im wesentlichen dadurch, daß ein Dreiweghahn gestattet, den Apparat beliebig mit der Luftpumpe oder einem Kohlensäureentwicklungsapparat zu verbinden. Der Ofen, in der Horizontallage geeicht, gab eine Temperaturkonstanz von 4 cm bei 800°. In Figur VI ist die Achse des Ofens wieder in einem Strich wiedergegeben und pro Zentimeter von der Mitte des Ofens aus die Temperatur durch Verschieben des Thermoelements nach beiden Seiten gemessen.



Figur VI.

In ein Porzellanschiffchen von 9 cm Länge und 1,8 cm Breite wurden bei dem ersten Versuche 8,5 gr Calciumcarbonat gefüllt. Das Schiffchen wurde in die Mitte des Ofens geschoben, sodaß sich auf jeder Hälfte

4,5 cm des Schiffchens befanden. Der Knoten des Thermoelements lag genau in der Mitte des Schiffchens, also in der heißesten Stelle des Ofens, da ja der Dissoziationsdruck in diesem Falle der höchsten Temperatur entspricht. Das Thermoelement war auf der einen Seite in das T-Rohr eingeschmolzen, auf der anderen Seite war der Teil des T-Rohres, durch den das Thermoelement hindurchgeht, durch Shatterton Compound[1] gegen die äußere Luft luftdicht abgeschlossen worden. Damit die Gummistopfen, die das T-Rohr auf beiden Seiten mit der Porzellanröhre verbanden, nicht durch die Hitze des Ofens anbrannten, wurden über die Enden des Porzellanrohres feuchte Filtrierpapierstreifen gelegt, die in kaltes Wasser tauchten. Auf der einen Seite war das Porzellanrohr mit einem Barometerrohre verbunden, um die Drucke abzulesen, auf der anderen mit einem Dreiweghahn, der das Rohr einmal mit der Luft, ein anderes Mal mit einer Sicherheitskapillare verband und drittens das Rohr für sich abschließen konnte. An die Sicherheitskapillare schloß sich ein zweiter Dreiweghahn an, der den Apparat mit einem Kohlensäureapparat oder der Luftpumpe verband.

Der Apparat wurde bei 400° 4—6mal evacuiert, und immer wieder mit Kohlensäure gefüllt, um alle Luft aus ihm zu verdrängen. Dann wurde er mit Kohlensäure von Atmosphärendruck gefüllt und die Substanz auf 825°, den von Brill gefundenen Dissoziationspunkt, erhitzt. Nachdem die Temperatur einige Zeit konstant geblieben war, wurde der Druck durch Saugen mit der Luftpumpe etwas unter Atmosphärendruck gebracht. Es war jetzt reines Calciumcarbonat ohne Beimengung von Calciumoxyd im Apparat. Wenn dieses reine Calciumcarbonat den Brill'schen Dissoziationsdruck hätte, so müßte jetzt das Calciumcarbonat Kohlensäure ab-

[1] Bezogen von der A. E.-G.

geben, und der Druck hätte auf eine Atmosphäre steigen müssen. Das trat aber nicht ein. Wurde der Druck aber soweit erniedrigt, daß er tiefer als der von Pott-Zavrieff für diese Temperatur gefundene Dissoziationsdruck war, so gab das Calciumcarbonat sofort Kohlensäure ab, und der Druck stellte sich auf den von Pott-Zavrieff gefundenen ein. Zum ersten Versuch dienten 8,5 g Calciumcarbonat. Das Volumen des mit Kohlensäure gefüllten Apparates betrug 158 ccm, die Durchschnittstemperatur wurde zu 273° C angenommen. Der Apparat wurde bis zu 194 mm Kohlensäuredruck evacuiert. Der Druck stieg in einer halben Stunde auf 253 mm, also den Pott-Zavrieffschen Wert, um sich dann nicht mehr zu verändern. Durch Rechnung wurde aus diesen Daten gefunden, daß sich nur soviel Calciumcarbonat in Oxyd verwandelt hatte, daß der Calciumoxydgehalt der Mischung nach dem Versuch 0,18% betrug. Beim zweiten Versuch wurden nur 3,05 g Calciumcarbonat verwendet. Das Volumen und die Durchschnittstemperatur waren dieselben; der Apparat wurde auf 205 mm Kohlensäuredruck evacuiert und stieg in 30 Minuten auf 254 mm. Nach diesem Versuch betrug der Calciumoxydgehalt der Mischung 0,46%. Es zeigt sich also, daß bei Anwesenheit von weniger als 0,5% Calciumoxyd ebenso wie bei jedem beliebigen größeren Mengenverhältnis von Calciumoxyd in Calciumcarbonat sich der gleiche Dissoziationsdruck einstellt. Calciumoxyd ist also in Calciumcarbonat praktisch unlöslich.

Im Anschluß hieran wurde noch untersucht, ob eine feste Lösung von Calciumcarbonat in Calciumoxyd existiert. Zu diesem Zwecke wurde ein kleines Schiffchen von 3 cm lichter Länge mit feingepulvertem Calciumcarbonat gefüllt und möglichst genau in die Mitte des Ofens geschoben. Denn man mißt, wenn man Calciumoxyd in einer Kohlensäureatmosphäre hat, stets den Dissoziationsdruck des an der kältesten Stelle des Ofens befindlichen Calciumoxydes.

Das Calciumcarbonat wurde auf 900° erhitzt und der Apparat fortdauernd evacuiert, so daß alle abgegebene Kohlensäure gleich abgesogen wurde und so immer neue Kohlensäure frei werden konnte, bis alle Substanz in Calciumoxyd verwandelt war. Dann ließ man die Temperatur auf 800° sinken und füllte den Apparat mit einem Kohlensäuredruck, der etwas höher war als der von Pott-Zavrieff bei dieser Temperatur gefundene. Mit großer Geshwindigkeit wurde Kohlensäure absorbiert, bis sich der der Temperatur entsprechende Pott-Zavrieff'sche Druck eingestellt hatte. Die Substanz wurde dann noch einmal in Calciumoxyd zurückverwandelt, und dieselben Versuche noch einmal angestellt; sie ergaben dasselbe Resultat. Beim ersten Versuche wurden 3,05 g Calciumcarbonat genommen, dieses ergab 1,71 g Calciumoxyd; es wurde bis zu einem Kohlensäuredruck von 167 mm schnell Kohlensäure in den Apparat gefüllt. Der Druck fiel in 5 Minuten auf 122 mm. Das Volumen des mit Kohlensäure gefüllten Apparates war wieder 158 ccm, die Durchschnittstemperatur wurde zu 273° C angenommen. Durch Rechnung wurde gefunden, daß der Calciumcarbonatgehalt der Mischung nach dem Versuch nur 1,02 % betrug. Beim zweiten Versuch waren Substanzmenge, Volumen und Temperatur dieselben, es wurde Kohlensäure vom Drucke 220 mm in den Apparat gefüllt, der Druck fiel in wenigen Minuten auf 136 mm, um sich dann nicht mehr zu verändern. Hier hatte sich soviel Calciumcarbonat gebildet, daß der Calciumcarbonatgehalt der Mischung 2,1 % betrug.

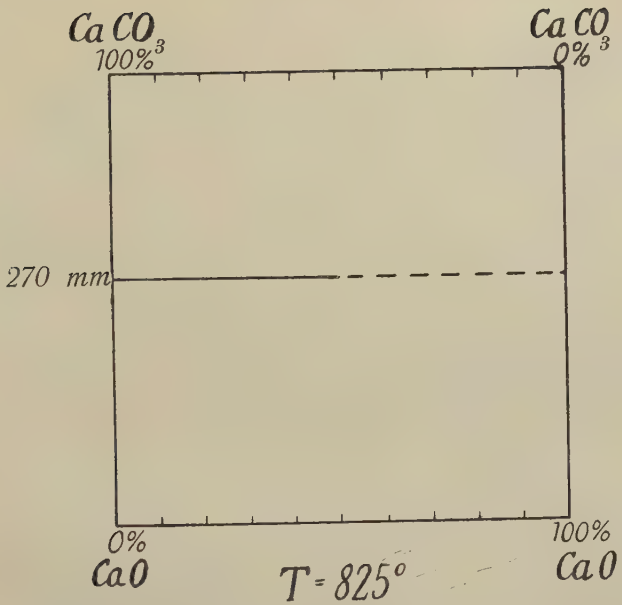
Also löst sich das Calciumcarbonat auch nicht merklich in Calciumoxyd, denn es zeigen Mischungen von weniger als 2 % Calciumcarbonat den gleichen Dissoziationsdruck wie Mischungen in jedem beliebigen anderen Verhältnis. Zeichnet man schematische Zustands-Diagramme für die Calciumoxyd-Calciumcarbonat-Ge-

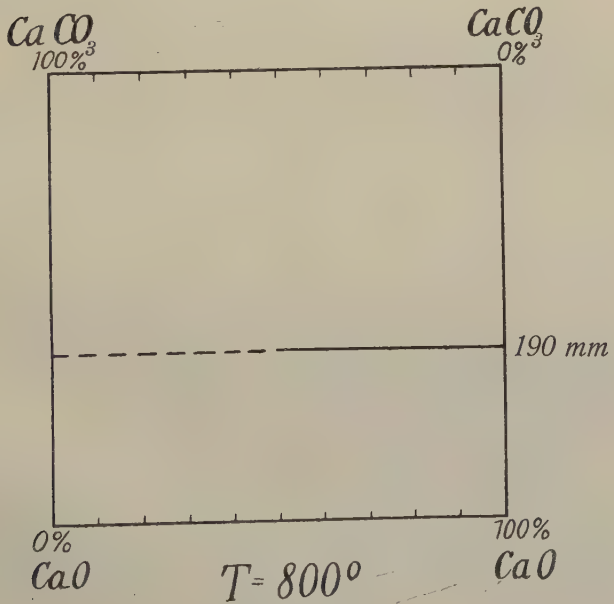
mische, indem man die Zusammensetzung der festen Phase als Abscisse und den Druck als Ordinate aufträgt, so erhält man für die Temperatur von 825° und 800° die gezeichneten Diagramme Figur VII.

III. Über die Existenz basischer Calciumcarbonate.

Daß es bei Zimmertemperatur keine basischen Salze gibt, war schon durch die thermo-chemischen Messungen von Raoult und Forcrand bewiesen worden. Forcrand nahm aber an, daß noch bei höherer Temperatur basische Salze existieren können, wie Raoult sie beobachtet zu haben glaubte. Zavrieff hat schon einen Versuch bei 835° angestellt, aus dem sicher zu schließen ist, daß sich bei dieser Temperatur keine basischen Salze bilden, sondern die Reaktion reversibel verläuft. Er erhitzte Calciumcarbonat bei 835° im kohlensäurefreien Luftstrom und erhielt eine Abnahme von 44,24% (ber. 43,96); das Calciumcarbonat war also quantitativ in Calciumoxyd umgewandelt. Das so erhaltene Calciumoxyd wurde bei der gleichen Temperatur in einer Kohlensäure-Atmosphäre von 360 mm Druck erhitzt. Nach Verlauf von 11 Stunden stellte Zavrieff eine Gewichtszunahme von 39% fest, es hatte sich also das Calciumoxyd fast quantitativ wieder in Calciumcarbonat umgewandelt.

Um die Tatsache noch ganz sicher zu stellen, wurde folgender Versuch gemacht: 3,0690 g Calciumcarbonat wurden in einem 3,5 cm langen Schiffchen in dem elektrischen Ofen auf 770° erhitzt; Luft, die durch drei Waschflaschen mit Barytwasser von Kohlensäure und Calciumchloridröhren von Wasser befreit war, wurde 9 Stunden lang mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe darüber gesaugt. Die Substanz hatte 0,3978 g Kohlensäure verloren, mithin 45,55%; sie hatte also quantitativ ihre Kohlensäure abgegeben. Die etwas zu groß gefundene


CaCO3
100%
CaCO3
0%
270 mm
0%
CaO
100%
CaO
T = 825°


CaCO3
100%
CaCO3
0%
190 mm
0%
CaO
100%
CaO
T = 800°

Figur VII.

Gewichtsabnahme ist dem Verlust von Feuchtigkeit zuzuschreiben.

Über dieses Calciumoxyd wurde bei 850° 3 Stunden 15 Minuten lang ein langsamer Strom von Kohlensäure geleitet, der 20 Blasen in einer Minute betrug, im ganzen etwas über 1 Liter. Das Schiffchen wurde heiß aus dem Ofen genommen, im Reagenzglas abgekühlt und gewogen. Die Zunahme betrug 1,1132 g Kohlensäure, also 36,27% [1]. Etwas über 1 Liter genügt also schon, wenn er langsam darüber geleitet wird, sodaß die Substanz sich nicht höher erwärmt, um Oxyd fast quantitativ in Carbonat überzuführen.

Diese Versuche zusammen mit denen Zavrieff's scheinen mir die Raoult'sche Anschauung zu widerlegen und die Existenz basischer Salze bei hoher Temperatur auszuschließen. Raoult's Versuche auf hohen Temperaturen erscheinen demgegenüber nicht beweiskräftig.

Er macht die Beobachtung, daß auf 1400° erhitzter Kalk viel langsamer reagiert als der auf 500° erhitzte. Bei einer plötzlichen Einwirkung von Kohlensäure auf reines Calciumoxyd bekommt er Glüherscheinungen, die bei Tageslicht zu erkennen sind und bei 100 g eine Viertelstunde andauern. Er hat also seinen Kalk im Laufe der Reaktion zum Teil totgebrannt. Mit der geringen Reaktionsgeschwindigkeit dieses hoch erhitzten Calciumoxydes könnte man alle Erscheinungen, welche Raoult beobachtete und für basische Salze hielt, leicht erklären. Raoult hatte es wahrscheinlich stets nur mit Gemischen zu tun, die zufällig auf eine Formel eines hypothetischen Salzes stimmten.

---

[1] Bei 850° wurde in obigem Versuch noch Kohlensäure von Calciumoxyd absorbiert. Also ist die Temperatur des Atmosphärendruckes der Kohlensäure für die Dissoziation noch nicht erreicht, trotzdem wir uns schon über der Brill-schen Temperatur befinden. Dieser Versuch spricht also zugleich für die Unrichtigkeit der Brill-Le Chatelier-schen Werte.

Wir haben im Laufe der Versuche gesehen, daß die Existenz fester Lösungen, zweier Modifikationen und basischer Salze ausgeschlossen ist. Wir können also nicht mehr annehmen, daß die Werte von Pott-Zavrieff und Le Chatelier-Brill richtig sind. Der Pott-Zavrieff'sche Wert schien zuverlässiger, zumal ja durch meinen letzten Versuch schon ein Beweis für die Falschheit des Brill-Le Chatelier'schen geliefert war. Der Le Chatelier'sche Wert brauchte nicht weiter berücksichtigt zu werden, da Zavrieff in derselben Versuchsanordnung und im Le Chatelier-schen Laboratorium seine Versuche angestellt hatte, diese also als die verbesserten Werte von Le Chatelier anzusehen sind. Zavrieff gibt als Fehler der Le-Chatelier'schen Werte fehlerhafte Temperaturmessung an. Meine Aufgabe war es jetzt also, die Brill'sche Versuchsanordnung genau zu prüfen, um die in ihr vorhandene Fehlerquelle zu finden.

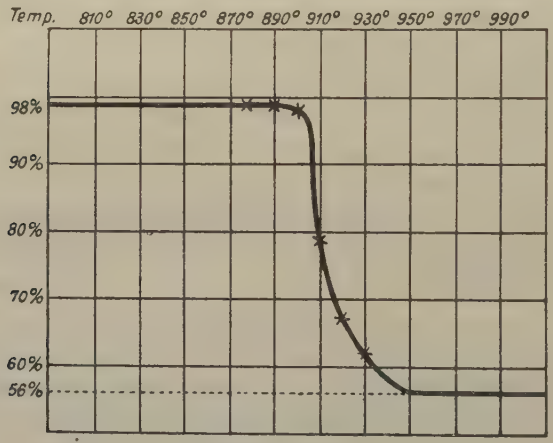
IV. Richtigstellung der Brill'schen Versuche.

Zavrieff hatte auch schon die Brill'sche Versuchsanordnung kritisch untersucht und glaubte den Fehler darin gefunden zu haben, daß das Thermoelement nicht nahe genug an der Substanz wäre und so die Temperatur des Ofens, aber nicht der Substanz gemessen wurde. Diese Fehlerquelle ist jedenfalls nicht vorhanden, denn unsere Eichung eines in ähnlicher Weise aufgestellten Ofens hatte gezeigt, daß die Temperatur im Bereich von 4 cm konstant ist, eine Fehlerquelle von 100° kann also unmöglich vorkommen.

Der einzigste Fehler konnte nur noch der sein, daß Brill nicht in Kohlensäure von Atmosphärendruck gearbeitet hatte. Dies wäre auf folgende Weise zu erklären. Die im Ofen von 800° erhitzte Kohlensäure ist

natürlich leichter wie die über dem Ofen lagernde Luft: folglich wird die Kohlensäure nach oben steigen und die Luft in die Röhre herabsinken, es wäre also nie reine Kohlensäure während des Versuches im Ofen gewesen. Um dieses zu untersuchen, wurden folgende Versuche angestellt:

Bis das Schälchen im Ofen war, wurde ein schneller Kohlensäurestrom von oben und unten in den Ofen geleitet, der dann während der Versuchsdauer, wenn der Ofen oben durch die Glimmerscheibe abgeschlossen war, so verringert wurde, daß nur 30 Blasen in der Minute wie bei den anderen Versuchen in den Ofen eintraten. Die Versuche bestätigen die Vermutung und die Zersetzungstemperatur des Calciumcarbonates wurde bei etwas über 900°, wie aus der Versuchszusammenstellung



Figur VIII.

in Tabelle IV zu ersehen ist, gefunden. In der nebenstehenden Tabelle sieht man, daß bis zu 900° keine Gewichtsabnahme erfolgt, also, daß alles Calciumcarbonat unverändert bleibt; oberhalb 900° erfolgte eine Kohlensäureabgabe. Bei 930° wurde das Calciumcarbonat

schon in 5 Minuten fast quantitativ in Calciumoxyd verwandelt. Einer vollkommenen Umwandlung von Calciumcarbonat in Calciumoxyd entspricht ein Gehalt von 56 % des Ausgangsmaterials.

Zavrieff hatte dieselben Resultate gefunden, vielleicht ohne den tatsächlich vorliegenden Fehler erkannt zu haben, da er oben auf seine Röhre ein rechtwinklig gebogenes, dünnes Rohr aufgesetzt hatte, sodaß keine Luft in den Ofen von oben dringen konnte.

Trägt man die Temperatur als Abscisse und den Prozentgehalt als Ordinate auf, so erhält man das gezeichnete Diagramm (Figur VIII), welches zeigt, daß die so erhaltene Zersetzungstemperatur übereinstimmt mit der von Pott-Zavrieff gefundenen.

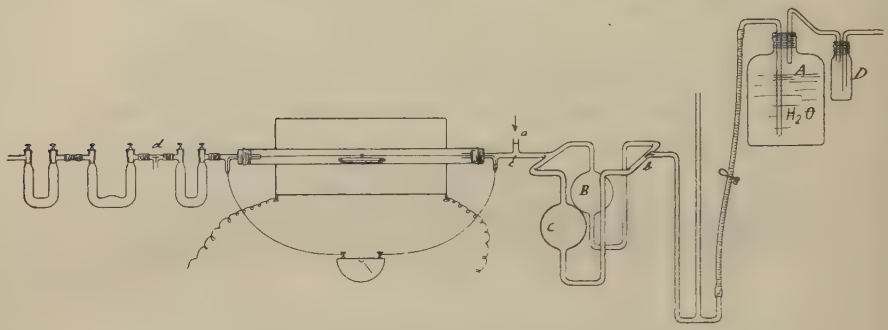
Tabelle IV.

Temperatur	Skalen-Teile Substanz	Skalen-Teile geglühter Substanz	Erhaltene Ausgangs-Substanz	Versuchsdauer
880°	1,10	1,09	99 %	10 Min. schneller Strom
890°	1,04	1,03	99 %	5 „ langsamer „
900°	1,25	1,24	98 %	5 „ „ „
910°	2,40	1,88	78 %	5 „ „ „
920°	2,39	1,59	67 %	5 „ „ „
930°	2,24	1,36	61 %	5 „ „ „

V. Eine dritte Versuchsanordnung zur Messung der Zersetzungsspannung des Calciumcarbonates.

Um die Richtigkeit der Pott-Zavrieff'schen Werte noch augenscheinlicher zu machen, wurde ein Zersetzungsversuch nach einer anderen Versuchsanord-

nung wie die von Brill und Pott gemacht. Es wurde bei bestimmter Temperatur ein bekanntes Volumen Luft über Calciumcarbonat geleitet. Nach dem Passieren des Ofens, in dem sich das Calciumcarbonat befand, wurde der Gehalt der Luft an Kohlensäure mit Hilfe von Absorption durch Natronkalk bestimmt. Die Versuchsanordnung ist die in Figur IX gezeichnete. Durch



Figur IX.

Senken des Gefäßes A wurden die Gefäße B und C durch den Hahn a bis zum unteren Eichstrich voll Luft gesaugt. Dann wurde das mit Wasser gefüllte Gefäß hochgestellt und der Wasserzufluß in die Gefäße B und C durch Quetschschrauben reguliert. Die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers wurde durch die Waschflasche D kontrolliert. Durch den Dreiweghahn b konnte einmal das Wasser in das Gefäß B, ein anderes Mal in das Gefäß C gelangen, und so die Luft aus diesen beiden Ballons, nachdem der Hahn a geschlossen und der Hahn c geöffnet war, durch den Ofen gepreßt werden. Der Ballon B war nur vorhanden, um vor dem Versuche den toten Raum hinter der Substanz im Rohre zu verdrängen; diese Luft wurde durch den Dreiweghahn d hinausgeleitet. Während des Versuches verbindet dieser Dreiweghahn den Apparat mit den Absorptionsgefäßen. Zwischen das

Wasserreservoir A und die Ballons B und C war ein U-Rohr eingelegt, damit das durchgeleitete Volumen Luft sich unter Atmosphärendruck befand. Ofen, Porzellanrohr und Thermoelement waren dieselben, wie in Figur III nur mit dem Unterschiede, daß hier das nicht mit dem Thermoelement verschmolzene T-Rohr durch einen kleinen Napf mit Quecksilber abgeschlossen wurde, was für die Zusammensetzung des Apparates bequemer war.

Bei diesen Versuchen machte sich nun eine sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit unangenehm bemerkbar. Es wurden sechs verschiedene Versuche mit einer Versuchsdauer bis zu 10 Stunden gemacht, bei dem letzten Versuche war die ganze Röhre mit Calciumcarbonat gefüllt. Bei Versuch 1 und 2 wurden 1034 ccm, bei Versuch 3—6 651 ccm Luft über die Substanz geleitet. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden in Versuch 3—6 die gefundenen Gramm Kohlensäure und die Zeit auf 1034 ccm Luft umgerechnet.

Tabelle V.

Versuch Nro.	Temperatur C°	Barometer mm Hg	g Substanz	Versuchsdauer	Auf 1034 ccm umgerechnete Versuchsdauer	g CO_2 gefunden	Auf 1034 ccm umgerechnete g CO_2
1.	817°	747	4 g	40′	40′	0,3796	0,3796
2.	817°	746	5 g	100′	100′	0,4470	0,4470
3.	817°	742	6 g	95′	151′	0,3042	0,4829
4.	817°	739	7 g	175′	278′	0,3298	0,5229
5.	817°	741	7 g	300′	476′	0,3490	0,5534
6.	817°	728	19 g	620′	985′	0,4228	0,6704

Mit Versuch 6 ist der Pott'sche Wert erreicht, der durch katalytische Beschleunigung der Reaktion

noch einmal gefunden wurde. Als Katalyten wurden Wasser, Kupferoxyd, Magnesiumoxyd, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat in Stücken von 1 qmm (Zavrieff'sche Mischung) und Silberpulver genommen. Es wurden ganz verschiedene Resultate erzielt. Katalyten, die einmal gut wirkten, haben ein andermal wieder versagt, so daß eine sicher katalytisch wirkende Substanz nicht gefunden wurde. Die Versuche sind in folgender Tabelle VI zusammengestellt, bei jedem derselben wurden 651 ccm Luft bei 818° in der in der Tabelle angegebenen Zeit über die Substanz geleitet. Aus der abgegebenen Kohlensäure kann man auf die Güte der Katalyten schließen. Der beste Wert wurde mit Kupferoxyd erhalten. Rechnet man die bei diesem Versuche gefundenen Gramm Kohlensäure auf den Dissoziationsdruck um, so erhält man etwa die Pottschen Werte.

Tabelle VI.

g CO_2	Zeit	Katalyt.
0,4248	65′	5 g Cu 0 + 5 g Ca CO_3
0,3848	90′	0,5 g Mg 0 + 5 g Ca CO_3
0,3572	90′	Wasser
0,3234	75′	2,5 g Na_2 CO_3 + 5 g Ca CO_3
0,4156	90′	Zavrieff'sche Mischung
0,2582	80′	Ca CO_3 in Stücken von 1 qmm 5 g
0,3554	170′	15 g Cu 0 + 15 g Ca CO_3
0,3660	185′	„ „ „ „ + „ „ „ „
0,3212	90′	5 g Ag + 5 Ca CO_3
0,2818	85′	Ca CO_3 + H_2 O
0,3562	90′	Zavrieff'scher Katalyt + Ca CO_3 Pulver
0,3864	85′	„ „ + „ „ „
0,3925	150′	„ „ + „ „ „

Mit einer abweichenden Versuchsanordnung ist es also gelungen, die Pott-Zavrieff'schen Werte ebenfalls zu erhalten. Somit ist also ihre Richtigkeit erwiesen.

VI. Thermodynamische Behandlung der Dissoziation des Calciumcarbonats.

Das Nernst'sche Theorem gibt, da die höheren Glieder der spezifischen Wärmen nicht bekannt sind, nur eine angenäherte Schätzung der Dissoziationsspannung, und zwar berechnet sich für einen Zersetzungsdruck von 760 mm eine Temperatur von 825°, während die Kombination der Pott-Zavrieff'schen Werte, zusammen mit meinen Beobachtungen für denselben Druck eine Temperatur von 908° als wahrscheinlichen Wert für die Zersetzung des Calciumcarbonates ergibt. Da man keinen Anhalt für die Größe der einzelnen Coeffizienten der spezifischen Wärmen hat, so kann man zunächst versuchen, die Nernst'sche Formel mit den Beobachtungen in Übereinstimmung zu bringen, indem man die einzelnen Coeffizienten rein empirisch bestimmt. Auf diese Weise erhält man die folgende Gleichung I:

$$\log p = \frac{9300}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}011916\,T - 0{,}000020323\,T^2 + 0{,}0000000082446\,T^3 + 3{,}2 \quad ,$$

wenn man für die Temperaturen von 900°, 825° und 725° die gefundenen Drucke einsetzt.

In der gleichen Weise kann man natürlich auch eine Gleichung aufstellen, welche sich den gefundenen

Werten ebenso gut anpaßt, wenn man in der integrierten van't Hoff'schen Gleichung

$$\log p = \frac{-Q}{4{,}57\,T} + a \log T + b\,T + c$$

die Werte a, b, c, durch drei Punkte der Gleichung bestimmt; und zwar wurden dieselben Punkte wie oben genommen.

Man erhält dann die folgende Gleichung II:

$$\log p = \frac{42500}{4{,}57\,T} - 34{,}798 \log T + 0{,}011653\,T + 101{,}03359.$$

Die Wärmetönung, die in beiden Gleichungen vorkommt wurde von Forcrand durch thermo-chemische Messungen zu 43 300 Cal. gefunden, Thomson erhielt bei seinen Versuchen einen Wert von 42500 Cal. Diesen Rechnungen wurde der Thomson'sche Wert zugrunde gelegt.

Berechnet man aus den Pott'schen Versuchen die Wärmetönungen, so findet man, daß dieselben für die Temperaturen von 800—1000° als Mittelwert annähernd den Thomson'schen Wert geben, während bei tieferer Temperatur die Werte für die Wärmetönung viel zu klein werden. Dieses erklärt sich daraus, daß bei tiefen Temperaturen etwa vorhandene Feuchtigkeit von sehr viel größerem Einfluß auf den gefundenen Druck, also auch auf die Berechnung der Wärmetönung ist, als bei höheren Temperaturen; so erhält Pott bei 700° einen Druck von 59 mm, dementsprechend eine Wärmetönung von ca. 20000 Cal., während einer Wärmetönung von 40000 Cal. ein Druck von nicht ganz 30 mm entspricht. Das wäre eine Differenz von 3 cm bei der Ablesung am Barometer, also auf jeder Seite 1,5 cm, dieses dürfte der vorhandenen Feuchtigkeit und Versuchsfehlern zuzuschreiben sein. Die theoretische Kurve würde also von 500—800° etwas steiler verlaufen, als die Pott'sche, das heißt, bei tiefer Temperatur von 500 bis 800° müßten die Drucke etwas kleiner sein.

In der folgenden Tabelle sind in Spalte I die Temperaturen, in Spalte II die gefundenen Dissoziationsdrucke, in Spalte III die nach Gleichung I und in Spalte IV die nach Gleichung II berechneten Drucke zusammengestellt.

I	II	III	IV
Temperaturen in C°	Dissoziations-Druck mm Hg gefunden	Werte nach Gleichung I berechnet	Werte nach Gleichung II berechnet
500		0,95	2,4
600		9,20	12,4
700	59	50	52
750	100	101	101
800	192	195	195
850	374	369	370
900	700	700	700
1000		2829	2529

Wie ohne weiteres ersichtlich, stimmen die so berechneten und experimentell gefundenen Werte hinreichend überein. Da es aber von großem Interesse sein dürfte, die Dissoziationsdrucke auch bei Temperaturen zu kennen, bei denen noch keine experimentellen Beobachtungen vorliegen, so ist im Folgenden nach der oben angegebenen Gleichung I für ein weites Temperaturgebiet der Dissoziationsdruck des Calciumcarbonates berechnet. Die Zahlen gestatten beispielsweise eine Schätzung der oberen Temperatur- und Druckgrenze, die bei der Bildung zahlreicher Gesteinsarten geherrscht hat, welche Einschlüsse von Marmor enthalten. Natürlich kann diesen extrapolierten Werten auch nicht annähernd der gleiche Genauigkeitsgrad zugesprochen werden wie den in der obigen Tabelle verzeichneten Druckwerten.

Temperaturen C°	Dissoziationsdruck in mm Hg	Temperaturen C°	Dissoziationsdruck in Atmosphären
500	0,95	1100	20
600	9	1200	173
700	50	1300	2685
800	195	1400	89390
900	700	1500	6795000
1000	2829	1600	1441000000

Die Dissoziation des Calciumcarbonates stellt meines Wissens den ersten Fall dar, bei dem für eine einfache Dissoziationserscheinung im heterogenen System die Gleichgewichtszustände mit hinreichender Sicherheit in einem weiteren Temperaturgebiete bekannt sind.

Zusammenfassung.

Von Le Chatelier-Brill einerseits, von Pott-Zavrieff andererseits waren zwei um etwa 100° differierende Dissoziationskurven für Calciumcarbonat aufgestellt. Um die Ursache dieser Differenz aufzufinden, wurde untersucht:

1. Ob es bei einer Temperatur von 800—900° verschiedene Modifikationen von Calciumcarbonat gibt.

Es wurde kein Anzeichen für die Existenz mehrerer Modifikationen gefunden.

2. Ob es feste Lösungen gibt.

Zu diesem Zwecke wurde das Diagramm des Systems Calciumoxyd, Calciumcarbonat bei 825° und 800° aufgenommen und kein Zeichen für das Bestehen fester Lösungen gefunden.

3. Ob es basische Salze gibt.

Es wurde erwiesen, daß basische Salze in dem untersuchten Temperaturintervall nicht existieren, und daß die Raoult'schen Untersuchungen, durch welche die Existenz basischer Salze wahrscheinlich gemacht war, fehlerhaft sind.

Es ist also hierdurch erwiesen, daß die von Pott-Zavrieff gefundenen Werte für die Dissoziation des Calciumcarbonates richtig und die von Brill-Le Chatelier angegebenen falsch sind. Damit ist die Kurve für die Dissoziation des Calciumcarbonates sicher gestellt.

Aus dem Verlauf der Dissoziationskurve wurden die Konstanten für die van't Hoff'sche Gleichung berechnet und mit Hilfe der so aufgestellten Gleichung wurde der Dissoziationsverlauf für ein weiteres Temperaturgebiet extrapoliert.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Riesenfeld im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Freiburg (philosophische Abteilung) ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Riesenfeld auch an dieser Stelle für die mir jederzeit freundlichst geleistete Hilfe und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Carl August Cohn.